

5. W2161-01

# LOW VOLUME ABLATABLE PROCESSLESS IMAGING MEMBER AND METHOD OF USE

Publication number: WO0170511  
 Publication date: 2001-09-27  
 Inventor: BURBERRY MITCHELL S; BAILEY DAVID B  
 Applicant: KODAK POLYCHROME GRAPHICS CO L (US)  
 Classification:  
 - international: B41C1/10; B41C1/10; (IPC1-7): B41M5/00  
 - european: B41C1/10A4  
 Application number: WO2001US08775 20010319  
 Priority number(s): US20000528840 20000320

## Also published as:

WO0170511 (A3)  
 US6447884 (B1)  
 EP1268209 (A0)

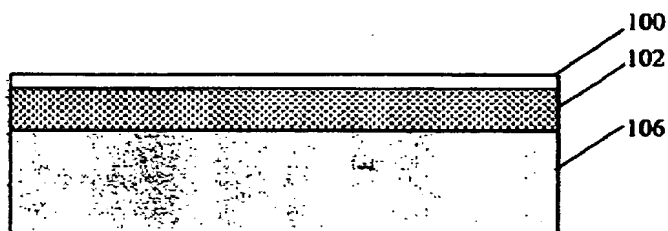
## Cited documents:

EP0847853  
 EP0685333  
 US6022668  
 US5924364

Report a data error here

## Abstract of WO0170511

A thermal imaging member can be imaged using infrared radiation such as from an IR-emitting laser and used for lithographic printing. The imaging member includes a support having an ink-repellant thermally sensitive imaging layer and an ink-repellant surface layer that is swellable in waterless ink solvents. Imaging ablates the imaging and surface layers, but minimal debris is generated so wiping or washing is not required. The imaging layer including a thermally sensitive copolymer of silicone "soft" segments and thermally sensitive "hard" segments, as well as a photothermal conversion material that is IR radiation sensitive.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2003-528342  
(P2003-528342A)

(43) 公表日 平成15年9月24日 (2003.9.24)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G 0 3 F 7/004	5 2 1 5 0 5	G 0 3 F 7/004	5 2 1 2 H 0 2 5 5 0 5 2 H 0 8 4
B 4 1 C 1/055	5 0 1	B 4 1 C 1/055	5 0 1 2 H 0 9 6
B 4 1 M 5/26		B 4 1 N 1/14	2 H 1 1 1
B 4 1 N 1/14		C 0 8 G 18/61	2 H 1 1 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-568741 (P2001-568741)  
(86) (22) 出願日 平成13年3月19日 (2001.3.19)  
(85) 翻訳文提出日 平成14年9月20日 (2002.9.20)  
(86) 国際出願番号 PCT/US 01/08775  
(87) 国際公開番号 WO 01/070511  
(87) 国際公開日 平成13年9月27日 (2001.9.27)  
(31) 優先権主張番号 09/528,840  
(32) 優先日 平成12年3月20日 (2000.3.20)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 コダック ボリクロム グラフィックス  
カンパニーリミテッド  
アメリカ合衆国, コネチカット州 06851,  
ノーウォーク, メリット 7, 401  
(72) 発明者 ミッチェル・エス・バーバリー  
アメリカ合衆国・ニューヨーク・14650・  
ロチェスター・ステート・ストリート・  
343・イーストマン・コダック・カンパニ  
ー  
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低容量アブレーション可能な処理不要の画像形成部材およびその使用方法

(57) 【要約】

熱感受性画像形成部材はIR放射レーザーなどの赤外線放射を用いて画像形成し、平板印刷に使用することができる。この画像形成部材は撥インキ熱感受性画像形成層と、無水インキ溶媒で膨潤可能な撥インキ面表面層とを有する支持体を備えている。画像形成は画像形成層と表面層をアブレーションするが、最小限の残渣しか生成しないので、ふき取りや洗浄が無用である。画像形成層はシリコンの「軟質」セグメントと熱感受性「硬質」セグメント、ならびにIR線感受性の光熱変換材料からなる熱感受性コポリマーを含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)光熱変換材料と、1以上のシリコンセグメントおよび1以上の熱感受性「硬質」セグメントを含む熱感受性コポリマーとを含む撥インキ性の熱感受性画像形成層であって、上記シリコンセグメントは、前記コポリマーの約50ないし約99重量%を占め、上記画像形成層は熱エネルギーで露光された際にインキ受容性となり得るものである、撥インキ性の熱感受性画像形成層

(b)無水インキ溶媒で膨潤する撥インキ性表面層

とをその上に有するインキ受容性支持体を備えた熱画像形成部材。

【請求項2】 上記光熱変換材料が赤外線吸収材料である、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項3】 上記光熱変換材料がカーボンブラックを含むか、又は赤外線吸収染料を含む、請求項2に記載の画像形成部材。

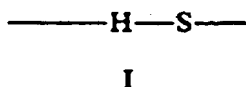
【請求項4】 上記カーボンブラックがポリマーグラフトカーボンブラックまたは陰イオン表面官能化カーボンブラックである、請求項3に記載の画像形成部材。

【請求項5】 上記支持体がポリエステルまたはアルミニウム支持体である、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項6】 上記支持体がオンプレス印刷シリンダーである、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項7】 上記熱感受性コポリマーが構造I:

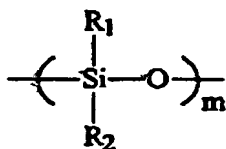
【化1】



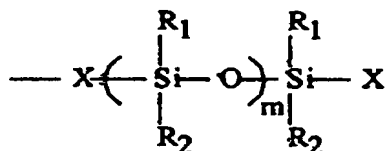
(式中、Sは軟質シリコンセグメントを表し、Hは硬質セグメントを表し、これらのSセグメントはコポリマー総重量の約50ないし約99重量%を占める)で表される、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項8】 上記熱感受性コポリマーが構造II、IIIまたはIV:

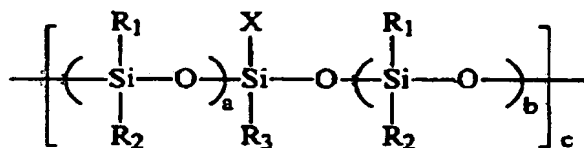
【化2】



II



III



IV

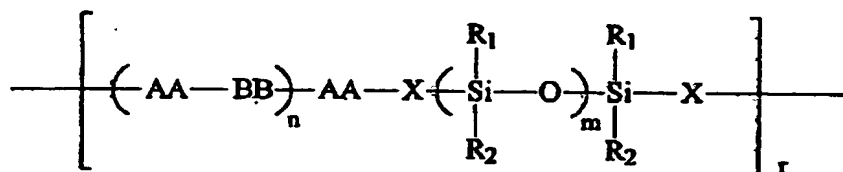
(式中、 $m$ は5ないし10,000であり、 $R_1$ および $R_2$ は独立に置換もしくは非置換 $C_{1-2}$ 。アルキル基、 $C_{6-10}$ 芳香環の置換もしくは非置換アリール基、またはオキシアルキレン基の繰り返しを有するエーテル配列であり、 $X$ は連結基であり、 $R_3$ は $R_1$ または $R_2$ と同じであり、 $c(a+b)$ はシリコンの大きさを示し、 $c$ はペンダント基の数を示す)

で表される、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項9】 上記Hセグメントがアクリレート、メタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、シアノアクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルエステル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、無水マレイン酸、マレイミド、ビニルピリジン、オレフィンまたはこれらのいずれかの混合物に由来するものである、請求項7に記載の画像形成部材。

【請求項10】 上記熱感受性コポリマーが構造V:

【化3】



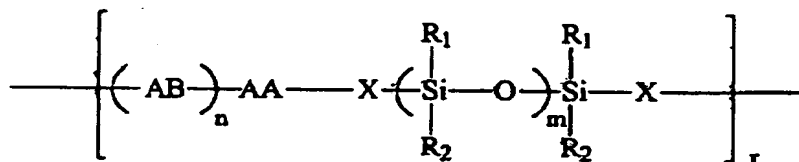
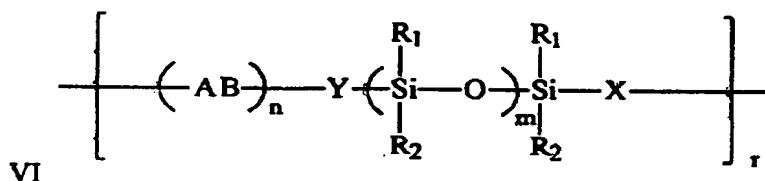
V

(式中、AAおよびBBは2つの二官能性モノマーを示し、 $r$ は少なくとも2であり、 $m$ は5ないし10,000であり、かつ、 $R_1$ および $R_2$ は独立に置換もしくは非置換 $C_{1-20}$ アルキル基、 $C_{6-10}$ 芳香環の置換もしくは非置換アリール基、またはオキシアルキレン基の繰り返しを有するエーテル配列である)

で表される、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項11】 上記熱感受性コポリマーが構造VIまたはVII：

【化4】



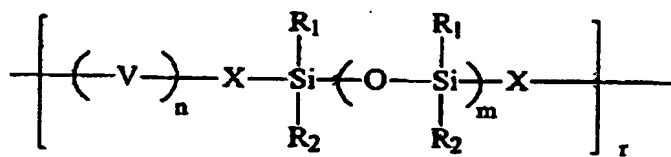
VII

(式中、XおよびYは末端基を表し、AA、BBおよびABは2つの二官能性モノマーに由来するものであり、 $r$ は少なくとも2であり、 $m$ は5ないし10,000であり、かつ、 $R_1$ および $R_2$ は独立に置換もしくは非置換 $C_{1-20}$ アルキル基、 $C_{6-10}$ 芳香環の置換もしくは非置換アリール基、またはオキシアルキレン基の繰り返しを有するエーテル配列である)

で表される、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項12】 上記熱感受性コポリマーが構造VIII：

【化5】



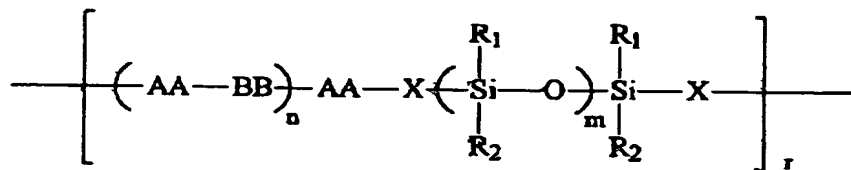
VIII

(式中、Vは環状エーテル、ラクタム、ラクトン、オキサゾリン、アセトアルデヒドまたはフタルアルデヒドモノマーに由来するものであり、Xは連結基であり、rは少なくとも2であり、mは5ないし10,000であり、nは0ないし20であり、かつ、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は独立に置換もしくは非置換C<sub>1-20</sub>アルキル基、C<sub>6-10</sub>芳香環の置換もしくは非置換アリール基、またはオキシアルキレン基の繰り返しを有するエーテル配列である)

で表される、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項13】 上記熱感受性コポリマーが構造IX:

【化6】



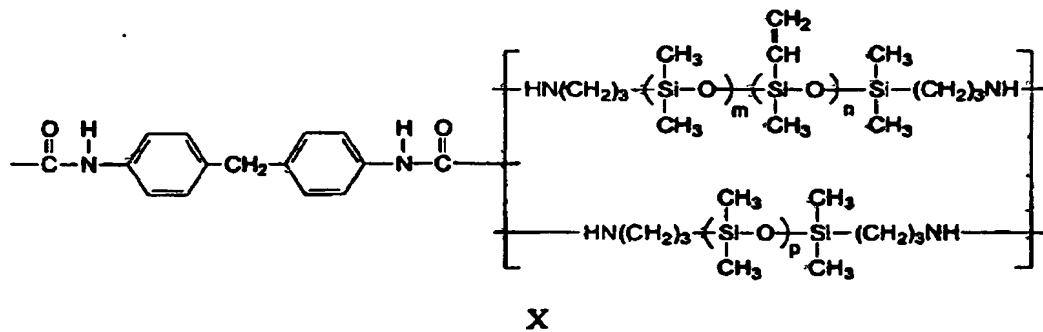
IX

(式中、AAはジイソシアネートであり、BBはジオールであり、mは5乃至10,000であり、nは0ないし3であり、rは少なくとも2であり、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はメチル基であり、かつ、Xは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>である)

で表される、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項14】 上記熱感受性コポリマーが構造X:

【化7】



で表される、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項15】 上記光熱変換材料が、少なくとも0.3の光学濃度とするのに十分な量で存在する、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項16】 上記熱感受性画像形成層の乾燥厚が約0.01ないし約10 $\mu\text{m}$ であって、上記表面層の乾燥厚が約0.1ないし約1 $\mu\text{m}$ である、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項17】 上記熱感受性画像形成層の乾燥厚が約1ないし約5 $\mu\text{m}$ であって、上記表面層の乾燥厚が約0.2ないし約0.7 $\mu\text{m}$ である、請求項16に記載の画像形成部材。

【請求項18】 上記支持体と上記画像形成層の間に接着促進層をさらに備えた、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項19】 上記表面層が架橋されたシリコンポリマーを含む、請求項1に記載の画像形成部材。

【請求項20】 A)請求項1に記載の画像形成部材を提供し、さらに  
B)上記画像形成部材の上記表面層を赤外線照射を用いて画像状にアブレーションを行なって表面画像を形成することを含む、画像形成法。

【請求項21】 上記画像状露光がIR線放射レーザー、耐熱ヘッドを用いて行われる、請求項20に記載の方法。

【請求項22】 Aにおいて、上記画像形成部材が、上記画像形成層のための配合物を円筒状支持体にスプレーすることによって提供される、請求項20に記載の方法。

【請求項23】 A)請求項1に記載の画像形成部材を提供し、

B) 上記画像形成部材の上記表面層を赤外線照射を用いて画像状にアブレーションを行なって表面画像を形成し、さらに

C) 上記表面画像にインキを適用してインキを受容材料に転写することを含む、印刷方法。



**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、一般に、オンプレスまたはオフプレス画像形成に好適な平板印刷用画像形成部材、詳しくは、画像形成後にウェット処理または拭き取りの必要がない無水画像形成部材に関する。本発明はまた、例えばデジタル手段を用いたかかる画像形成部材の画像形成法、およびこの画像形成部材を用いた印刷法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

非常に一般的な平板印刷板には、可視光またはUV光に感受性のある画像形成層をその上に有する金属または高分子支持体が含まれている。ポジ式およびネガ式印刷板はともにこの方式で作製することができる。光源（熱源である場合もある）に露光した後、画像域または非画像域のいずれかをウェット処理薬剤を用いて取り除く。

**【0003】**

熱感受性印刷板がより一般的になりつつあり、少なくともKodak Polychrome Graphicsから入手できる。かかる画像形成部材は、可溶性ポリマーと赤外線吸収化合物の混合物を含む画像形成層を含んでいる。これらの画像形成部材はデジタル手段（レーザーなど）を用いて画像形成でき、「computer-to-press」画像形成システムとして知られている方式で使用できるが、それらはなお、画像形成後にアルカリ性現像溶液を用いたウェット処理を必要とする。

**【0004】**

乾燥平板印刷または無水印刷は平板オフセット印刷の分野で周知であり、従来のオフセット印刷に優るいくつかの利点がある。乾燥平板印刷は特に短時間作動のオンプレス適用に有利である。これは湿し水および水性送達系をなくすことで印刷機的设计を簡略化したものである。インキと水の配分に気を遣う必要がないことから、ロールアップ時間が短縮され、材料の無駄が少なくなる。

**【0005】**

非露光無水印刷板は典型的にはインキ受容材料層またはインキ受容面の上に撥インキ材料の層を備えている。それらの表面エネルギーは低く、印刷インキで用いる長鎖アルカン溶媒で膨潤可能なことから、ポリ(ジメチルシロキサン)(本明細書では「PDMS」と称する)およびその他のポリ(シロキサン)誘導体などのシリコーンゴムが好ましい無水撥インキ材料として長年認識されてきた。印刷板の製造には、撥インキ性シリコーンゴムを画像形成的に除去して、下にあるインキ受容材料またはインキ受容面を露出させることを伴う。

#### 【0006】

シリコーンゴム層を除去する種々の方法が開発されている。赤外線レーザーによる乾燥平板印刷板の画像形成はカナダ特許第1,050,805(Eames)に、また、Nechiporenko and Markova, "Advances in Printing Science and Technology," Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference of Printing Research Institutes, 1979年6月, Pentech Press, London, pp. 139-148により記載されている。このシリコーンゴム層はニトロセルロース中に赤外線吸収材料を含有する熱吸収層上にコーティングされている。赤外線レーザーによる画像状露光が部分的にこの熱吸収層を破壊し、溶媒により、その熱吸収層および上にあるシリコーン層が露光域から除去される。

#### 【0007】

また、「アブレーションが可能な」層を用いた印刷板の赤外線画像形成も、US-A-4,718,340(Love III)、WO92/07716(Landsman)、WO94/18005(Verburghら)、US-A-5,379,698(Nowakら)、US-A-5,310,869(Lewis)、US-A-5,339,737(Lewisら)、US-A-5,385,092(Lewisら)、US-A-5,351,617(Williams)、US-A-5,353,705(Lewisら)およびUS-A-5,487,338(Lewis)に記載されている。これらの文書は、直接デジタル画像形成オンプレスまたはプレートセッターの使用を記載している。

#### 【0008】

これらの方法の各々では、露光後のプレートに付着しているシリコーンゴム残渣を除去するために機械的拭き取りまたは液体洗浄が必要となる。この問題は、熱画像形成中に層の容易に除去できるように維持しつつ、長時間作動印刷のために耐摩耗性シリコーン層を有するという矛盾した必要性のために生じるものであ

る。拭き取りには欠点がいくつかある。自動洗浄装置で浮遊材料を再現性よくすべて除去することは困難である。さらに、拭き取りは印刷板に傷をつけたり、剥がしたりすることがある。

#### 【0009】

本当に処理不要の印刷板、すなわち、画像形成後にシリコンゴム残渣を除去する別の処理工程を必要としない印刷板にはいくつかの利点があろう。画像形成後の現像または拭き取り工程がなくなり印刷板製造過程が簡略化されるであろう。さらに、現像によって起こるプレート面のひっかきや剥ぎ取りがなくなるであろう。所望によりこのプレートは印刷機上で露光することができ、画像形成後の取り扱い及び印刷機への取り付けによって起こることがあるプレートへの損傷がなくなるであろう。

#### 【0010】

撥インキ性ポリマーが、アブレーションを用いて画像形成させる、処理不要熱画像形成印刷板として有用であるためには3つの重要な必要条件がある。この撥インキ性ポリマーは印刷機からの損傷に耐えるように室温で固形フィルムを形成しなければならない。またそれはインキを放出しなければならず、画像形成工程単独によって、または画像形成後の通常作動の印刷により容易に除去されなければならない。

#### 【0011】

米国出願番号08/49,050(上述)では、これらの望ましい特性を示すシリコンコポリマー種を開示している。これらのコポリマーを用いて製造したプレートは画像形成可能で、これを用いて何千刷と印刷することができる。残念なことに、かかる印刷板はなお、印刷に耐久性があるがふき取りや洗浄の必要なく容易に熱画像形成するという矛盾したニーズに苦慮している。従ってアブレーション板に最適な露光は比較的高く、労力および時間の点で望ましくないシステムコストがかかることとなる。

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

産業界には、撥インキ層が、耐摩耗性であって、熱画像の間アブレーションが

容易で残渣の量の少ないポリマーである、熱画像形成性の処理不要無水画像形成部材のニーズがある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記の問題は、その上に、

(a)光熱変換材料と、1以上のシリコンセグメントおよび1以上の熱感受性「硬質」セグメントを含む熱感受性コポリマー(上記シリコンセグメントはコポリマーの約50ないし約99重量%を占め、上記画像形成層は熱エネルギーで露光された際にインキ受容性となり得る)とを含む撥インキ性の熱感受性画像形成層と

(b)無水インキ溶媒で膨潤する撥インキ性表面層とを有するインキ受容性支持体を備えた、熱画像形成部材で克服することができた。

【0014】

本発明はまた、

A)上記画像形成部材を提供し、さらに

B)上記画像形成部材の上記表面層を赤外線照射を用いて画像状にアブレーションを行なって表面画像を形成することを含む画像形成法を提供する。

【0015】

さらに本発明は、上記工程AとBの後に

C)上記表面画像にインキを適用してインキを受容材料に画像状に転写することを含む印刷方法を提供する。

【0016】

本発明の画像形成部材はいくつかの利点をもたらす。それらは画像形成中に比較的低い熱露光しか必要としない。さらに、画像形成において、除去され、回収されるべきポリマー材料はずっと少ない量でよい。結果として、この画像形成法では拭き取り工程や液体洗浄工程は必要でなくなる。このように、この画像形成部材は例えばレーザーを用いて提供されるデジタル情報を用いて直接画像形成できる。それらは高いライティング感受性、高画質で、ロールアップ時間が短くな

り、しかも、長時間作動できる。

#### 【0017】

特に画像形成層はシリコンセグメントと熱感受性「硬質」セグメントを有する熱感受性コポリマーを含む。これらの「硬質」セグメントは物理的完全性と熱感受性を提供し、シリコンセグメントはインキ放出性を提供する。これらのセグメントの相対量のバランスが画像形成層に所望のあらゆる特性を提供する。

#### 【0018】

表面層は耐久性が高いが、薄いので、画像形成処理からの残渣が制限される。

#### 【0019】

#### 【発明の実施の形態】

本発明の典型的な画像形成部材を図1に示す。これは撥インキ熱感受性画像形成層102と撥インキ性表面層100を上備えた支持体106を有する。もう1つの実施形態を図2に示す。これは接着促進層104、撥インキ性熱感受性画像形成層102および撥インキ性表面層100をその上に備えた支持体106を有する。本発明の画像形成部材のこれらおよびその他の成分のさらなる詳細を以下に示す。

#### 【0020】

露光すると、赤外線は、透明な撥インキ性表面層を通過して、画像形成層に吸収される。画像形成部材は爆発的な力で加熱されて、薄い上部の表面層を破壊しアブレーションをおこす。その結果、画像形成層の無水インキに対する親和性が高められるが、その物理的および／または化学的切り替えのプロセスは十分には分かっていない。露光の正味の結果は、撥インキ性の背景に囲まれたインキ受容域を形成することである。PDMS層の撥インキ性はそれらの内因的特性(すなわち、ポリマー組成)によるだけでなく、外因的特性(すなわち、どれだけの厚さの層であるか)によることは周知である。ポリエステル支持体などのインキ受容性の支持体上の架橋PDMSの薄層(例えば $\leq 0.3\mu\text{m}$ )は十分な撥インキ性がない。本発明の著しい特徴は、撥インキ性表面層と画像形成層が露光前に無水インキ溶媒中で膨潤することができることである。比較的厚い画像形成層は、その撥インキ性のいくらかを、おそらく溶媒拡散を通して、上部の撥インキ表面層へ伝達することができる。

## 【0021】

以下、本画像形成部材の種々の好ましい特徴および使用方法を説明する。

支持体：

本発明の熱画像形成部材はインキ受容性支持体を含むが、それは高分子フィルム、ガラス、セラミック、金属もしくは薄板紙、またはこれらの材料のいずれかの積層体をはじめとするいずれの自立材料であってもよい。支持体の厚さは所望の用途、ならびに用いる画像形成装置および印刷装置によって異なってよい。大部分の用途では、厚さは印刷機からの摩耗に耐えるに十分なものであって、かつ、印刷フォーム（またはシリンダ）に十分巻き付けられる薄さでなければならない。好ましい支持体としては、ポリ（エチレンテレフタレート）（例えば、E.I. duPont de Nemours Co.から販売されているMYLARポリエステルフィルム、およびICI Filmsから販売されているMELINEX ポリエステル）フィルム、またはポリ（エチレンナフタレート）などのポリエステルからなり、厚さ約100ないし約310 $\mu$ mである。もう1つの実施形態では、支持体は厚さ約100ないし約600 $\mu$ mのアルミ箔などの金属箔からなる。このように、本発明の実施に有用な支持体は丈夫で、安定で、柔軟なものである。紙製の支持体は典型的に耐水性、寸法安定性および強度を付与するためにポリマーで「飽和」させるか、またはコーティングする。

## 【0022】

この支持体は上層の接着性を向上させるために好適な方式でコーティングまたは処理することができる。例えば、下塗り層または接着促進層を用いてもよく、かかる層はアルコキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシランおよびエトキシ官能性ポリマーなどの材料、ならびに写真用ハロゲン化銀フィルムおよびペーパーのポリエステル支持体上で用いる従来の下塗り層材料からなる。また、蒸着金属の層のような1以上の赤外線反射層を支持体と熱感受性画像形成層の間に組み込んでもよい。

## 【0023】

支持体の裏側は、画像形成部材の取扱性または「触感」を改良するために静電気防止剤、滑り層またはマット層でコーティングしてもよい。画像形成面上の保護用オーバーコートがその面の表面層とともに容易にアブレーションされるので

あれば、支持体の一方の面上に保護用のオーバーコートがあってもよい。

【0024】

この画像形成部材は少なくとも2つの同延層を備えている。「同延」とは、それらが支持体の実質的に同一域を覆っていることを意味する。同延の熱感受性画像形成層が支持体に最も近く、撥インキ性の表面層はその画像形成層の上にコーティングされ、通常それと連続しているか、または隣接している。

【0025】

本発明の画像形成部材は、限定されるものではないが、印刷板、印刷シリンダ、印刷スリーブ、および印刷テープ(可撓性印刷ウェブを含む)をはじめとするいずれの有用な形態のものであってもよい。好ましくは、画像形成部材は印刷板である。

【0026】

印刷板は好適な支持体上に必要な熱感受性画像形成層が置かれている限りいずれの有用な大きさおよび形状(例えば、四角形または方形)であってもよい。印刷シリンダおよびスリーブは円筒形の支持体および熱感受層を有する回転印刷部材として知られている。中空または中実金属コアは印刷スリーブ用の基板として使用できる。

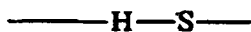
【0027】

熱感受性画像形成層：

熱感受性画像形成層は、「硬質」および「軟質」(シリコーン)セグメントの双方を含む1以上の熱感受性コポリマーを含む。例えば、この層は以下の構造I：

【0028】

【化8】



I

【0029】

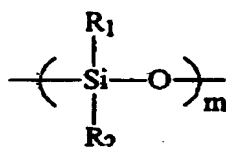
で表される、硬質セグメント(H)と結合した軟質シリコーンセグメント(S)のコポリマーを含む。

## 【0030】

このSセグメントは平板印刷インキ溶媒中で膨潤可能であり、コポリマー全体にインキ放出特性を与え、好ましくは以下の構造II：

## 【0031】

## 【化9】



II

## 【0032】

[式中、「m」はシロキサンポリマーの大きさを示し、5ないし10,000であり得、かつ、 $R_1$ および $R_2$ はシロキサンポリマーの形態を規定するものであって、独立した適当な有機基であり、これらに限定されるものではないが、置換もしくは非置換 $C_{1-20}$ アルキル基(メチル、エチル、イソプロピル、トリフルオロメチルおよびシアノアルキルなど)、 $C_{6-10}$ 芳香環の置換もしくは非置換アリール基(フェニル、ナフチルおよびp-メチルフェニルなど)、およびオキシアルキレン基の繰り返しのような長鎖エーテル配列である]

のポリシロキサンである。大部分は直鎖であるが、分岐点、または、これらの $R_1$ および $R_2$ 基と結合した付加的官能基が存在してもよい。

## 【0033】

好ましくは、 $R_1$ および $R_2$ は独立に置換もしくは非置換 $C_{1-4}$ アルキル基であり、より好ましくは各々メチルである。

## 【0034】

特に有用なSセグメントの例としては、ポリジメチルシロキサンおよびポリメチルフェニルシロキサンがある。Sセグメントは一般に、コポリマーの総重量に対して約50%ないし約99%(好ましくは、約80ないし約90%)を占める。

## 【0035】

Sセグメントの構造は上記のようなシロキサンポリマーであってよい。Sセグメ



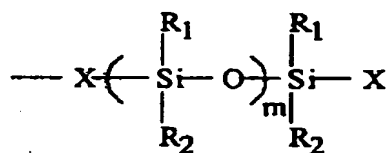
ントはシロキサン基に加え、SセグメントとHセグメントの結合を助ける末端またはペンダントX連結基を含んでもよい。これらの連結基の性質、位置および数は、Hセグメントを構築するのに用いられる特定の化学、およびコポリマーにおいて望まれる特定の構造によって異なる。有用なX連結基としては、これに限定されるものではないが、アルキル部分が(直鎖または分枝)が例えば1ないし6個の炭素原子を有するアミノアルキルおよびヒドロキシアルキル基が挙げられる。好ましい連結基はアミノプロピル基である。

【0036】

位置および数に関して、X連結基は以下のように構造III:

【0037】

【化10】



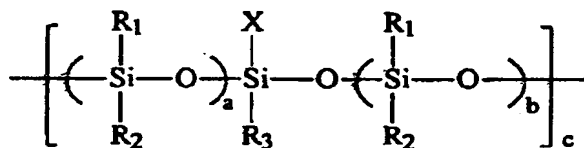
III

【0038】

で表される末端基として、または以下のように構造IV:

【0039】

【化11】



IV

【0040】

[ c(a+b)はシリコーンの大きさを示し、cはペンダント基の数を示し、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は上記定義の通りであり、かつ、R<sub>3</sub>はR<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>と同じである]

で表されるペンダント基として結合していてもよい。

## 【0041】

SセグメントとHセグメントの2ブロックコポリマーは末端X連結基1つを有し、中央にHセグメントを含む3ブロックコポリマーはシリコン上に末端X連結基を1つ有し、中央にSセグメントを含む3ブロックコポリマーまたはマルチブロック配列はシリコン上に末端X連結基2つを含むであろう。Sセグメント側鎖を有するグラフトコポリマーは末端X連結基1つを含むであろう。側鎖としてHセグメントを有するグラフトコポリマーは、Hセグメント側鎖の数に応じて1以上のペンダントX連結基を有するであろう。上記の組合せを用いてより複雑な構造を達成してもよく、その場合、Xには複数の位置を用いてよく、また、多様な異なる官能基を用いてよい。官能基が何であるかは上記のようにHセグメントの化学によって異なる。

## 【0042】

シリコンポリマーはインキを放出することから、無水印刷用途に広く用いられている。しかし、非架橋形態のシリコンポリマーフィルムは流体かゴム質かのいずれかであって、取扱や印刷に要される物理的特性を欠く。従って、一般にシリコンは、水素化シリコンとSi-ビニルの間の反応、Si-OHまたはSi-OR基との間の反応、およびその他の周知の架橋化学をはじめとする多くの方法によって架橋される。架橋はフィルムに強い物理的特性を付与するが、生じたネットワークは熱により容易に分解されない。従って、レーザー画像に露光したシリコンセグメント含有画像形成層はその完全性を保持しながら、容易に取り除かれる程には変化していない。

## 【0043】

本発明で有用なコポリマーのHセグメントは一般に、コポリマー重量に対して50%未満を占め、良好な物理的特性と温度感受性を付与する。この物理的特性はコポリマーを架橋する作用を有するHセグメント間の会合の結果である。この会合には、高ガラス転移温度( $T_g$ )ガラス質ドメイン、水素結合、イオン結合、結晶度またはこれらの相互作用の組合せが挙げられる。必ずしも必要ではないが、化学結合も挙げられる。

## 【0044】

Hセグメントが寄与する第2の点として熱感受性がある。このHセグメントの会合は、上記のシリコン鎖またはシリコン架橋結合よりも高温で容易に分解し得る。従って、レーザー画像形成は、層の完全性を減少させることができ、得られた層は、処理を通常に適用することにより、露光の間または露光の後に、容易に除去することが可能である。Hセグメントの会合の熱破壊はガラスから液体への転移(T<sub>g</sub>)、水素結合の分解、融解、および化学結合の分解、またはこれらの作用の組合せによるものであり得る。

#### 【0045】

コポリマー中の-H-S-構造は、2つのポリマー成分およびそれらが付与する特性を示すということを意図したものであって、それらを組み合わせる多くの方法を限定するものではない。このように、この構造としては、-H-S-の2ブロックコポリマー、-H-S-Hまたは-S-H-S-の3ブロックコポリマー、または(-H-S)<sub>n</sub>(ここで、<sub>n</sub>は配列の数を示し、0ないし20であり得る(好ましくは、0ないし3))のようなマルチ配列が挙げられる。さらに、SセグメントはH主セグメントに結合した側鎖であってもよいし、あるいは、S主セグメントにH側鎖が結合してもよい。側鎖または主鎖はまた、HおよびSセグメントの2ブロック、3ブロックまたはさらに高次のマルチ配列であり得る。また、マルチアームの星型構造(このアームはHセグメントとSセグメントの組合せである)も考えられる。

#### 【0046】

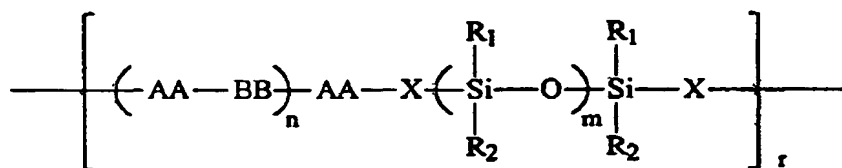
Hセグメントは、これに限定されるものではないが、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレア、ポリイミド、ポリアミン酸、ポリアミン酸塩、ポリアミド、ビスアミンおよびビスエポキシド由来のエポキシド、フェノールホルムアルデヒド、尿素ホルムアルデヒド、メラミンホルムアルデヒド、エピクロロヒドリン-ビスフェノールAエポキシド、ビスイソシアネート由来のカルボジイミドポリマー、ならびに二官能性モノマー対に由来する多様な縮合ポリマーをはじめとする種々のポリマーに由来するものであり得る。

#### 【0047】

画像形成層に有用な好ましいコポリマーは、下記構造V:

#### 【0048】

## 【化12】



V

## 【0049】

(AAおよびBBは二官能性モノマーを表し、「r」は少なくとも2であり、かつ、 $R_1$ 、 $R_2$ 、「n」および「m」は上記定義の通りである)

で表すことができる。

## 【0050】

ポリウレタンの場合、生じるA-B結合はウレタンであり、AAおよびBBはウレタン基のイソシアネート部分とアルコール部分に由来する二官能性モノマーである。ポリエステルの場合、生じるA-B結合はエステルであり、AAおよびBBはエステル基のカルボン酸部分とアルコール部分に由来する二官能性モノマーである。言い換えれば、AAおよびBBは、一般的に分子中に同じ反応性基を有するモノマーである。ポリ尿素、ポリカーボネート、ポリイミド、遊離酸または酸型の塩としてのポリイミドのポリアミン酸類似体、ポリアミド、ホルムアルデヒドコポリマーも同様に記載できる。カルボジイミドポリマーでは、AAおよびBBはともにジイソシアネートであろう。これらの例のいずれにおいても、AA基の混合物およびBB基の混合物を用いてよい。

## 【0051】

これらの実施形態では、X連結基の性質はHセグメントの組成に依存する。Xは珪素原子に結合したアルキル基またはアリール基に由来するものであってよく、対応するAA基と反応し得るさらなる官能基を含む。AAがイソシアネートまたはカルボキシレートである場合、Xは水酸基、アミン基またはチオール基で置換されたアルキルまたはアリールに由来するであろう。AAがアミンである場合、対応する基はイソシアネート、カルボキシレートまたはエポキシを含むであろう。AAがヒドロキシルまたはチオールである場合、Xはイソシアネートまたはカルボキシ

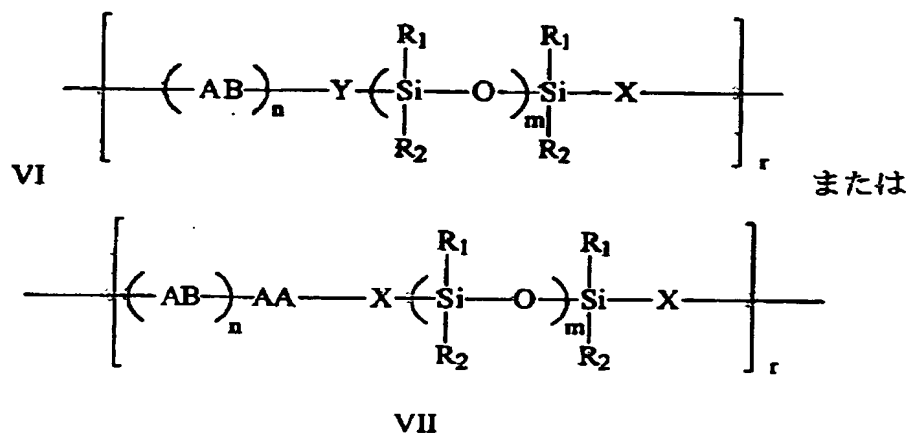
レートを含むであろう。AAがメチオイル置換フェノールである場合、Xはフェノール基または尿素基を含むであろう。このような種々の材料はGelestカタログ(Gelest Inc. Tullytown, PA)に官能性シリコーンとして記載されており、アミノプロピル、エポキシプロポキシプロピル、ヒドロキシアルキル、メルカプトプロピル、およびカルボキシプロピル基が挙げられる。

### 【0052】

また、縮合ポリマーは、以下の構造VIおよびVIIで示される最終的なポリマーを形成するのに必要な官能基の双方を含むAB種のモノマー(同じ分子内の異なる反応性基を有するもの)から形成することもできる。これらには、ポリエステル、ポリアミド、フェノキシ樹脂などが挙げられる。このようなポリマーの例としては、p-ヒドロキシ安息香酸から形成されるポリエステルが挙げられ、この場合にはAはヒドロキシル成分であり、Bはカルボキシレート成分である。この場合、HセグメントとSセグメントの結合には、シロキサン上でのYとXの混合物(ここで、Yはヒドロキシル、アミン、チオール、エポキシなどのカルボキシレート反応性基であり、Xはカルボキシレート、イソシアネートなどのヒドロキシル反応性基である)が必要であろう。あるいは、Hセグメントは二官能性AAモノマーでキャップしてX官能化Sセグメントと反応し得るAキャップHセグメントを得ることもできる。

### 【0053】

#### 【化13】



## 【0054】

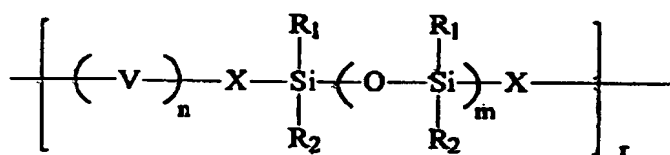
上記の構造では、「 $n$ 」は20までのいずれの整数であってもよく(Hセグメントに少なくとも1つのAAおよびBBが存在すれば0も含む)(好ましくは、0ないし3)、  
「 $m$ 」は5ないし10,000までの範囲であってよいが、「 $n$ 」と「 $m$ 」は、「 $n$ 」の値が大きく、AA、BBまたはABの分子量が大きい場合には、シリコン上の置換基 $R_1$ および $R_2$ ならびに「 $m$ 」は全構造でシリコン含量が(全コポリマー重量の)50%を超えるように十分大きくなければならないという関係を持つ。構造VIおよびVIIは末端基としてのXおよびY、マルチブロックコポリマーとしてのHおよびSセグメントを示す。他の構造(グラフト、星形、分枝、その他ブロック配列)も、シリコン上で適当な数および位置のX結合基を用いることで提供できる。高置換シリコンの場合、最終的なコポリマーは分枝構造または架橋構造を有し、実施上の問題として、フィルム形成操作の際に基板上で形成しなければならないことがある。直鎖ポリマーの場合、「 $r$ 」はH-S繰り返し配列の多重度または全体の分子量を示し、1ないし100の範囲であり得る。

## 【0055】

アクリレート、メタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、シアノアクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルエステル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、無水マレイン酸、マレイミド、ビニルピリジン、オレフィン、ならびにこれらのモノマーのコポリマー混合物をはじめとする、ビニルモノマー由来の広範なHセグメントが製造できる。また、環状エーテル、ラクタム、ラクトン、およびオキサゾリンなどの開環重合モノマーに由来するポリマー、ならびにアセトアルデヒドおよびフタルアルデヒドなどのカルボニルモノマーに由来するポリマーがある。これらのポリマーおよびコポリマーは一般構造VIII:

## 【0056】

## 【化14】



VIII

## 【0057】

(式中、 $(\text{V})_n$ は上記モノマー由来の配列を表し、 $\text{X}$ はその配列とシリコンセグメントとの結合を表す)

で記載することができる。

## 【0058】

$\text{X}$ の性質はモノマーおよび重合のタイプによって異なる。構造VIIIのVモノマーの陰イオン重合の場合、成長中のV陰イオンは直接珪素原子において環状シロキサン重合を開始することができ、この場合には $\text{X}$ は必要とされないであろう。グラフト構造の場合、シロキサンの陰イオン重合はビニル、アルデヒド、エーテルまたはオキサゾリン官能基によって終結することができ、これらは次にVモノマーと共重合できる。また、アミノアルキル末端シロキサンはN-カルボキシ無水物またはシアノアクリレートの陰イオン重合を開始することができる。カルボキシまたはヒドロキシル末端シロキサンはラクトンの重合を開始することができる。ハロゲン化アルキル末端シリコンはオキサゾリン重合を開始することができる。 $\text{X}$ がシロキサンと結合したラジカル開始剤(アゾまたはペルオキシド基など)を表す場合、多様なビニルモノマーを重合することができる。

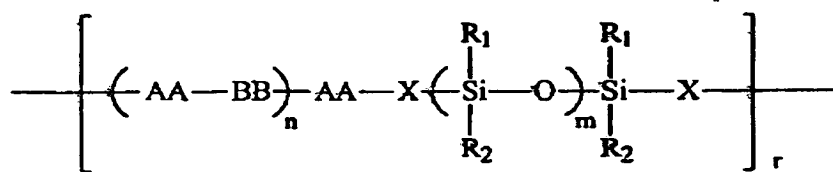
## 【0059】

以下、本発明のより好ましい実施形態を詳しく説明する。

撥インキ性の熱感受性画像形成層は、構造IX:

## 【0060】

【化15】



IX

## 【0061】

(式中、AAはジイソシアネートであり、BBはジオールであり、 $n$ は0ないし3であり、かつ、 $R_1$ および $R_2$ はメチルである)

で表されるように、Hセグメントと結合したSセグメントのコポリマーを含んでもよい。

## 【0062】

シリコーンの末端にあるX連結基は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ である。このアミン基はAAと反応してHセグメントとSセグメントを結合させる。示した構造は「r」回繰り返され、高分子量コポリマーとなる。AAおよびBBのさらなる例を以下に示す。シリコーン以外のものに対するシリコーンの相対量は、シロキサン繰り返し単位(「m」)の数かウレタン繰り返し単位(「n」)の数のいずれかを長くする、または短くすることで調節できる。シリコーンセグメントは分子量400を超えるものであってもよく、種々の分子量の組合せであってもよい。シリコーンの分子量範囲の上端は、末端官能基またはペンダント官能基として少なくとも1つの(好ましくは、2つ以上)の反応性X連結基が鎖に結合する信頼性によってのみ限定される。このシリコーンは主としてジメチルシロキサンであるが、 $T_g$ などの物理的特性を調節するために、これらに限定されるものではないが、フェニル、フルオロアルキル、シアノアルキル、または長鎖エーテル配列基をはじめとするメチル基以外の置換基を含んでもよい。

## 【0063】

コポリマーのウレタン部分は必ずしもビスフェノールおよびジイソシアネートである必要はなく、多様なジオールまたはジアミン(モノマー、オリゴマーまたはポリマーであり得る)で満たしてもよい。

## 【0064】



このコポリマー構造は多官能性反応物を用いる場合には分枝型でも架橋型でもよい。この場合、乾燥工程中に反応を完了させることで溶液のゲル化は避けられる。過剰量の多官能性イソシアネートを加えてウレタンまたは尿素結合と反応させ、アロフォネートまたはビウレット架橋を得ることもできる。シリコーンセグメントの架橋は上記のように多くの官能化学のいずれかにより達成することができる。

# 【0065】

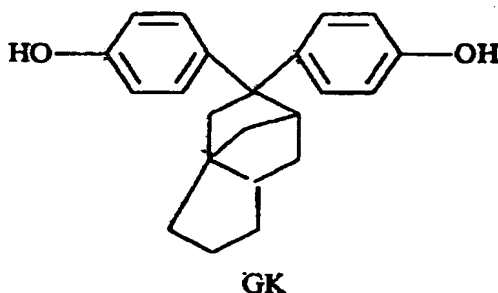
AA基の例としては、これらに限定されるものではないが、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、4,4'-ジクロロヘキシルメタンジイソシアネート(RMDI)、1-イソシアナト-3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチル-シクロヘキサン(IPDI)、2,4および2,6-トルレンジイソシアネート(TDI)、ならびにその他公知の脂肪族および芳香族二官能性および多官能性イソシアネートが挙げられる。

# 【0066】

BBの例としては、これらに限定されるものではないが、4,4'-イソプロピリデンジフェノール(GH)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジクロロフェノール)(TCBA)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジブromoフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-ヒドロキシエトキシベンゼン)(AE)、4,4'-(オクタヒドロ-4,7-メタノ-5H-インデン-5-イリデン)ビス(2-ヒドロキシエトキシベンゼン)(GY)、および

# 【0067】

【化16】



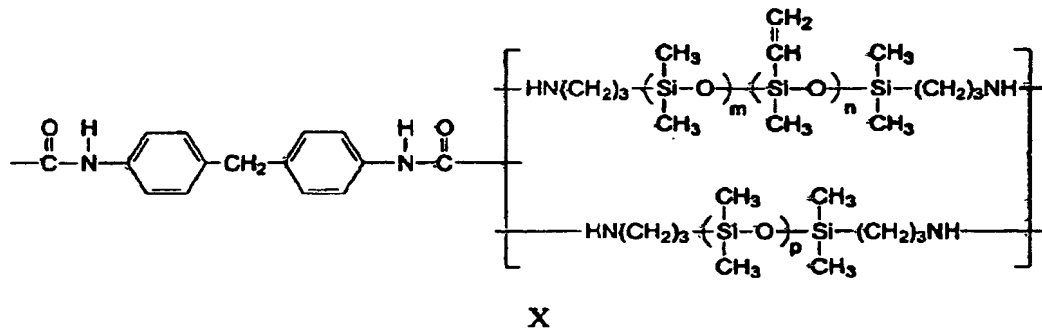
# 【0068】

が挙げられる。

本発明に有用な特に好ましいコポリマーは構造X:

【0069】

【化17】



(式中、ジイソシアネートはMDIベースであり、 $m$ は225であり、 $n$ の平均値は0.8であり、 $p$ は12である)

で表される。この特定の実施形態では、Hセグメントはジオールを含まず( $r$ は0である)、Sセグメントは鎖長および組成の異なる2種のシロキサン of 組合せである。このシリコーンの末端にあるX連結基は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ である。

【0070】

好ましいコポリマーの製造についての詳細は以下の通りであるが、本明細書で有用なその他のコポリマーも同様に製造できると理解すべきである。

【0071】

記載の構造Xのコポリマーは、トルエン3リットル中のビスアミノプロピルシリコーン(543g、 $M_n$ は16,400、ビニル繰り返し単位は0.036モル%)と短鎖化ビスアミノプロピルシリコーン(DMS-A11, Gelest、30g、 $M_n$ は900、ビニル基は含まない)の混合物中に、トルエン/テトラヒドロフラン混合物(500ml:500ml)中のMDI(16.53g)の溶液をゆっくり加えることで製造した。次に、この溶液を60℃まで加熱して、MDI添加時に生じた粘度の上昇を相殺した。添加時間は約2時間とした。コポリマーの最終濃度は16.2%(w/w)であり、分子量は190,000であった。

【0072】

熱感受性画像形成層はまた、光から熱に変換し得る、また、露光域のアブレー

ションを補助するものでもある<sup>1</sup>以上の光熱変換材料も含む。光熱変換材料は適当なエネルギー源(IRレーザーなど)からの適当な輻射線を吸収し、エネルギーを熱に変換する。好ましくは、この吸収された輻射線は赤外および近赤外の電磁スペクトル内のものである。かかる材料は染料、顔料、乾燥顔料、半導体材料、合金、金属、金属酸化物、金属硫化物、もしくはその組合せ、またはそれらの屈折率および厚さによって輻射線を吸収する二色積層体であってもよい。ホウ化物、炭化物、窒化物、カルボニトリド、青銅構造酸化物、および構造上青銅族に関連するが、 $WO_2$ 成分を欠く酸化物も有用である。

#### 【0073】

かかる広範な材料は周知であり、本発明の画像形成部材で用いるのに好適である。例えば、レーザーにより誘導される熱反応で有用な材料が当技術分野で公知であり、US-A-4,912,083(Chapmanら)、US-A-4,942,141(DeBoerら)、US-A-4,948,776(Evansら)、US-A-4,948,777(Evansら)、US-A-4,948,778(DeBoer)、US-A-4,950,639(Evans)、US-A-4,952,552(Chapmanら)、US-A-4,973,572(DeBoer)およびUS-A-5,036,040(Chapmanら)に記載される。これらの光熱変換材料はいずれも本発明で使用できる。顔料は非晶質染料よりも好ましい。好ましい実施態様では、カーボンブラック粒子が特によく機能することが分かった。

#### 【0074】

可溶化基で表面官能化したカーボンブラックは当技術分野で周知であるが、これらのタイプの材料は本発明にとって好ましい光熱変換材料である。FX-GE-003(日本触媒製)などの親水性、非イオンポリマーにグラフトされたカーボンブラック、またはCAB-O-JET(登録商標)200もしくはCAB-O-JET(登録商標)300(Cabot Corporation製)などの陰イオン基で表面官能化したカーボンブラックが特に好ましい。Black Pearls 280(Cabot)として入手できるカーボンブラックが特に好ましい。

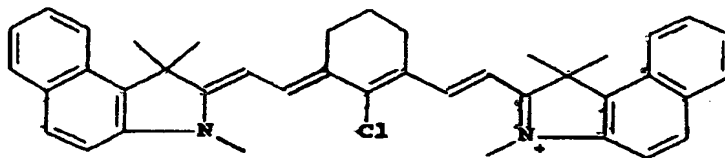
#### 【0075】

また、顔料および色素、または両者の混合物も使用できる。有用な赤外線吸収染料としては、以下に示されるものが挙げられる。

#### 【0076】

IR染料1

【化18】



p-トルエンスルファート-

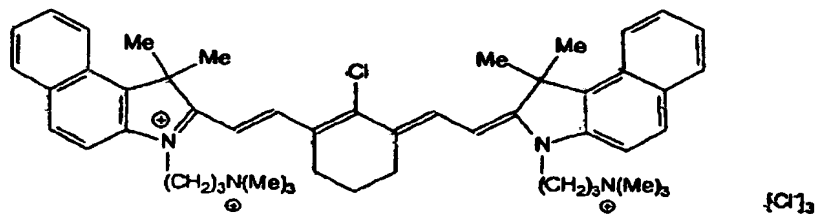
【0077】

IR染料2 塩素を陰イオンとして有すること以外は染料1に同じ

【0078】

IR染料3

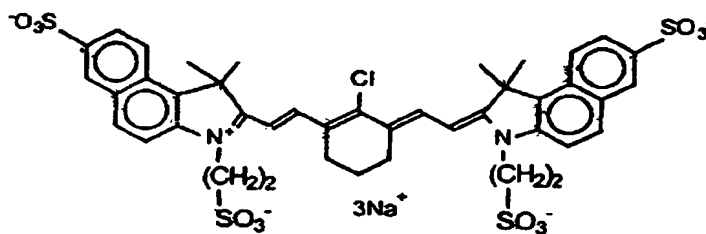
【化19】



【0079】

IR染料4

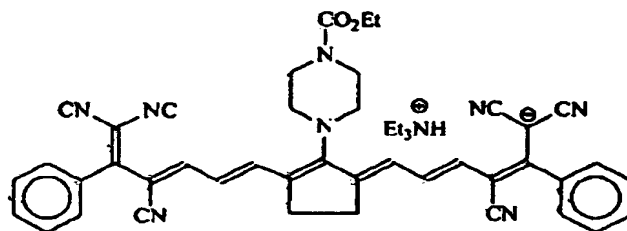
【化20】



【0080】

IR染料5

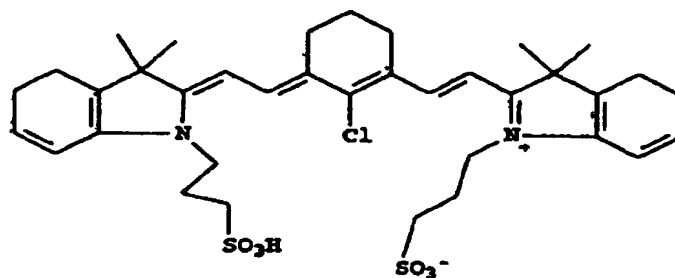
【化21】



【0081】

IR染料6

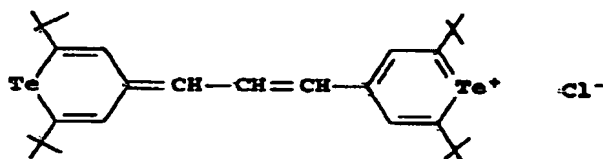
【化22】



【0082】

IR染料7

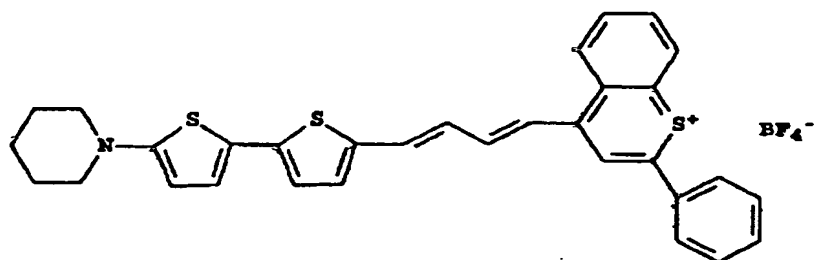
【化23】



【0083】

IR染料8

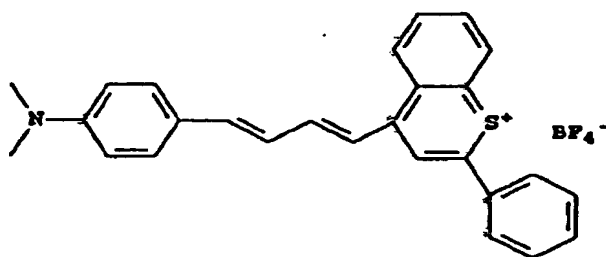
【化24】



【0084】

IR染料9

【化25】



【0085】

赤外線感受性である有用なオキソノール化合物としては、上記の染料5およびその他DoMinhらにより1999年11月22日に出願された同時係属・同一所有者譲渡のU.S.S.N. 09/444,695に記載のものが挙げられる。

【0086】

この光熱変換材料は一般に、画像形成レーザーの操作波長において少なくとも0.3(好ましくは少なくとも0.5、より好ましくは少なくとも1.0)の光学密度とするに十分な量で存在する。この目的で必要とされる特定の量は当業者にとっては自明であり、用いる特定の材料によって異なる。光熱変換材料を適当な濃度で画像形成層へ配合すると、レーザー光線感受性となり、レーザーに誘導される熱切り替えによって画像を形成し得る。

【0087】

熱感受性画像形成層は、厚さ約0.1ないし約10 $\mu$ mの範囲、より好ましくは約1ないし約5 $\mu$ mの範囲である。

## 【0088】

熱感受性画像形成層配合物は、2-ブタノン、トルエンまたはテトラヒドロフランなどの好適な溶媒の中から、スピンコーティング、ナイフ被覆、グラビア被覆、浸漬被覆、または押出機ホッパー被覆などの好適ないずれかの措置および手段を用いて、支持体（又は接着促進層）上の表面層に塗布することができる。また、この配合物は、US-A-5,713,287(Gelbart)に記載のような適当な支持体（例えばオンプレス印刷シリンダー）上にスプレーすることで塗布してもよい。

## 【0089】

表面層：

撥インキ表面層は、架橋シリコーンポリマー、例えばポリ（ジメチルシロキサン）および無水印刷の分野で周知の他のポリ（アルキルシロキサン）誘導体（CA-1, 050,805、ならびにUS-A-5,310,869、5,339,737、US-A-5,385,092および5,487,338（上記はすべて本明細書の一部とされる）に記載のものなど）を含むが、これに制限されない。これらのポリマーは直鎖または分枝鎖であってよく、ビニル置換シロキサンのヒドロシリル化またはアルコキシシランの縮合など、周知の化学のいくつかによって架橋することもできる。

## 【0090】

またこの層は、被覆性またはその他の特性のために1以上の従来の界面活性剤、または描かれた画像を視覚化する染料もしくは着色剤、または平板印刷技術で一般に用いられる他のいずれかの添加物を、その濃度が表面層の所望の特性の性能を著しく妨げないよう十分に低い限り含んでもよい。

## 【0091】

表面層の乾燥厚は一般に少なくとも $0.1\mu\text{m}$ 、好ましくは少なくとも $0.2\mu\text{m}$ である。一般に、この乾燥厚は $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.7\mu\text{m}$ 以下である。

## 【0092】

この表面層は、支持体に画像形成層を塗布することを目的とした上記の従来の被覆技術および溶媒を用いて画像形成層に塗布すればよい。

## 【0093】

接着促進層：

図2を参照すると、任意の層104は画像形成層の支持体への接着を向上させるように機能するいずれの材料からなってもよい。かかる材料の例としては、これらに限定されるものではないが、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(塩化ビニリデン)、(塩化ビニル-塩化ビニリデン)コポリマー、ポリ(プロピレン)塩素化物、(塩化ビニル-酢酸ビニル)コポリマー、(塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸)コポリマー、エチルセルロース、ニトロセルロース、ポリ(アクリル酸)エステル、亜麻仁油変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、フェノール系樹脂、ポリ(エステル)、ポリ(イソシアネート)樹脂、ポリ(ウレタン)、ポリ(尿素)、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(アミド)、クロマン樹脂、ダンマルガム、ケトン樹脂、マレイン酸樹脂、ポリ(スチレン)およびポリ(ビニルトルエン)などのビニルポリマー、またはメタクリレートまたはアクリレートとビニルポリマーとのコポリマー、低分子量ポリエチレン、フェノール変性ペンタエリスリトールエステル、(スチレン-インデン-アクリロニトリル)コポリマー、(スチレン-インデン)コポリマー、(スチレン-アクリロニトリル)コポリマー、シロキサンとのコポリマー、ポリ(アルケン)および(スチレン-ブタジエン)コポリマーが挙げられ、いずれも単独または組み合わせて用いてよい。

#### 【0094】

架橋型または分枝型のポリマーも使用できる。例えば、(スチレン-インデン-ジビニルベンゼン)コポリマー、(スチレン-アクリロニトリル-ジビニルベンゼン)コポリマーまたは(スチレン-ブタジエン-ジビニルベンゼン)コポリマーがこの目的で使用できる。

#### 【0095】

この層の被覆もまた画像形成部材のその他の層について上記した被覆方法および溶媒を用いて行うことができる。

#### 【0096】

画像形成法：

本発明の画像形成法は、好ましくはフォーカスレーザー光線により画像形成部材を画像状に加熱し、好適な方法でインキを適用することを含む。インキは、加熱されない画像形成部材の領域からははじかれる。そして、この画像形成部材は



無水インキで印刷するために構成された典型的な平板印刷機で用いるのに好適なものとなる。

#### 【0097】

より詳しくは、本発明の画像形成部材は、典型的には画像装置へ供給されたデジタル情報からの印刷画像においてインキが望まれる前景領域において、フォーカスレーザー光線または耐熱ヘッドなどの熱を発生または供給する好適なエネルギー源で露光する。この印刷作業の前には付加的な加熱、ウェット処理、または機械的洗浄もしくは溶媒洗浄は必要としない。本発明の画像形成部材の露光に用いるレーザーは好ましくはダイオードレーザーであり、それはダイオードレーザーの信頼性が高く維持も簡単であるためであるが、ガス状または固体状のレーザーなど他のレーザーを使用してもよい。レーザー画像形成の出力、強度および露光時間の組合せは当業者には自明である。近赤外領域に放射するレーザーの仕様、ならびに好適な画像形成構成および装置は、引用することにより本明細書の一部とするUS-A-5,339,737(上記)に記載されている。この画像形成部材は典型的にはレーザーの放射波長における応答性が最大となるよう増感されている。染料増感では、染料は典型的にはその $\lambda_{max}$ がレーザー作動波長にほぼ近いように選択される。

#### 【0098】

この画像装置はそれ自体で単にプレートセッターとして機能させることもできるし、あるいは、平板印刷機にそのまま組み込むこともできる。後者の場合、印刷は画像形成直後に開始してもよく、それにより印刷セットアップ時間を著しく短縮される。この画像装置は、ドラムの円筒面の内部または外部に取り付けた画像形成部材とともに、平台型レコーダーとして、あるいはドラムレコーダーとして構成することができる。

#### 【0099】

ドラム構造では、画像装置(レーザー光線など)と画像形成部材の間の必要な相対運動はその軸に対してドラム(およびそれに取り付けられた画像形成部材)を回転させ、その回転軸と平行に画像装置を移動させ、それにより円周に沿って画像形成部材をスキャンして軸方向に画像を「成長させる」ことで達成することができる。

きる。あるいは、熱エネルギー源をドラム軸と平行に、そして画像形成部材の各通過後に角度を大きくして円周に沿って画像を「成長させる」ように移動させてもよい。いずれの場合にも、レーザー光線で完全にスキャンした後、原稿または原画に対応する画像を画像表面部材の表面に貼付することができる。

#### 【0100】

平台構造では、レーザー光線は画像形成部材の各軸に沿って移動させられ、各移動後に他の軸に沿って移動させる。明らかに、必要な相対運動はレーザー光線よりも画像形成部材を移動させることで得ることができる。

#### 【0101】

本発明の実施ではレーザー画像形成が好ましいが、画像の形成は画像形成的に熱エネルギーを供給する他のいずれの手段で提供してもよい。例えば、画像形成は、例えばUS-A-5,488,025(Martinら)に記載されている「熱印刷」として知られているもので耐熱ヘッド(熱印刷ヘッド)を用いて達成してもよい。熱印刷ヘッドは商業的に入手可能である(例えば、Fujitsu Thermal Head FTP-040 MCS001およびTDK Thermal Head F415 HH7-1089)。

#### 【0102】

画像形成後に何らウェット処理は必要とせず、次ぎに、平板印刷インキおよび湿し水を画像形成部材印刷面に適用した後、好適な受容材料(布、紙、金属、ガラスまたはプラスチックなど)へインキを移してその上に所望の刷数の画像を供給することで印刷が行われる。所望により、中間「ブランケット」ローラーを用いて画像形成部材から受容材料へインキを移してもよい。画像形成部材は、所望により従来の洗浄手段を用いて印刷間に洗浄してもよい。

#### 【0103】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、それらは何ら限定を意味するものでない。

#### 【0104】

##### 【実施例】

実施例の材料および方法：

露光および印刷条件：

平板印刷板はすべて450mW/チャンネルレーザー光線(830nm)、9チャンネル/回転、スポットサイズ約 $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$ 、2400ライン/インチ(945ライン/cm)で記録、ハーフステップインターライン構造、およびドラム速度1500ないし350ml/cm<sup>2</sup>の露光に対応する300ないし900rpm(回転/分)の間で、ドラム円周53cmの外部旋盤型ドラム印刷機を用いて露光した。これらの画像形成条件はこれらのサンプルの最適露光に必ずしも対応していない。

#### 【0105】

画像形成した印刷板を、湿し水ローラーまたは湿し水を用いずに商業的に入手できるHeidelberg GTOオフセット印刷機にて、拭き取りなし、かつ、さらなる処理なく印刷した。用いた無水インキは以下で示すが、K50-95932-Black(INX International, Rochester NYから入手可能)、Kohl and Madden Sharp and Dry Waterless CTP Dense Black NA 19944またはKohl and Madden Sharp and Dry Waterless CTP Process Cyanであった。

#### 【0106】

画像形成層配合物：

用いたコポリマーは構造Xを基にしたものである(上記)。特に、ポリマーHS98は以下の特徴を備えていた： $m$ は225であり、 $n$ は0.8であり(平均値)、シリコーン#1の $M_n$ は16,700であり、 $p$ は12であり、シリコーン#2の $M_n$ は900であり、コポリマー全体の分子量は190,000であった。ポリマーHS104は以下の特徴を備えていた： $m$ は435であり、 $n$ は1.6であり(平均値)、シリコーン#1の $M_n$ は32,400であり、 $p$ は12であり、シリコーン#2の $M_n$ は900であり、コポリマー全体の分子量は344,000であった。

#### 【0107】

カーボンブラック分散物は2-ブタノン60.4gに、トルエン中16.2%のポリマーHS98溶液82.9g、カーボンブラック(以下の実施例参照)6.7gおよび2mm酸化ジルコニウムXRビーズ(Zircoa Inc.)約200gを加えることで製造した。この分散物を約36時間ローラーミルに入れた後、粗い濾過で粉碎媒体を除去した。これにより、ポリマー対カーボン重量比が、2：1の分散物を得た。後述するように、ポリマー対カーボン比は、実施例において2：1乃至1：2の範囲である。

## 【0108】

熱感受性画像形成層：

画像形成層は以下の成分：上記のコポリマーとカーボンブラックの分散物8.9g、*n*-ブタノン中0.2%触媒[白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン複合体(SIP6831.0, Gelest Inc.)]溶液0.53g、2-ブタノン中10%阻害剤[3-メチル-1-ペンチン-3-オール(Aldrich)]溶液0.11gおよび2-ブタノン中10%ポリマー架橋剤[PS120 (United Chemical Technologies)]溶液0.64g

を2-ブタノン4.85gに加えることで製造した。この配合物を、シリンジポンプを用いて上記の支持体に37.9ml/m<sup>2</sup>で被覆し、スロットホッパーを並進させた。いくつかのサンプルを100℃のオープン内で10分間「プレ硬化」し、その後撥インキ表面層を以下に示すように塗布した。

## 【0109】

撥インキ表面層：

典型的な撥インキ表面層は以下の成分：*n*-ヘキサン中10%ポリ(ジメチルシロキサン)ビニルジメチル末端溶液(PS225, United Chemical Technologies)6.5g、トルエン中0.2%触媒[白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン複合体(SIP6831.0, Gelest Inc.)]溶液0.65g、2-ブタノン中10%阻害剤[3-メチル-1-ペンチン-3-オール(Aldrich)]溶液0.65gおよびトルエン中10%ポリマー架橋剤[PS120 (United Chemical Technologies)]溶液0.5g

を示された割合で*n*-ヘキサン6.7gに添加することで製造した。この配合物を、シリンジポンプを用いて上記の画像形成層に被覆し、10.9ml/m<sup>2</sup>でスロットホッパーを並進させた。表面層を乾燥させ後、すべてのサンプルをオープンで100℃にて10分間硬化させた。

## 【0110】

例1-10：

一連の画像形成部材を上述のごとく調製し(表1参照)、画像状に露光し、インキを適用し、印刷に用いた。例1と8は、撥インキ性表面層を欠き、本発明の範囲外である対照の画像形成部材である。例2-7、9及び10は、本発明の画像形成部材に該当する実施例である。例2の撥インキ性表面層は、画像形成層と

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

表 1

版 例	画像形成層*		機インキ層*	プレキユア**	コメント
	下	表面			
1	150 HS98 75C 8% PS120	None	有	対照	
2	150 HS98 75C 8% PS120	30 PS255 8% PS120	無	プロトタイプ	
3	150 HS98 75C 8% PS120	30 PS255 8% PS120	有	プレキユア有	
4	150 HS98 75C 8% PS120	45 PS255 8% PS120	有	シツカー-トップ	
5	150 HS98 75C 8% PS120	35 HS104 8% PS120	無	HS 対照	
6	150 HS98 75C 8% PS120	35 HS104 8% PS120	有	HS 対照	
7	150 HS98 75C 8% PS120	75 HS104 8% PS120	無	HS 対照	
8	150 HS98 75C 8% PS120	None	有	対照反復	
9	150 HS98 75C 8% PS120	30 PS255 8% PS120	有	反復	
10	150 HS98 75C 8% PS120	30 PS255 8% PS120	有	反復	

\*ポリマーとカーボン (乾燥量  $g/cm^2$ )、架橋剤 (ポリマー重量に対する重量%として)

\*\*プレキユアは、トップ層が塗布される前の10分間の加熱工程を意味する。無は、サンブルが最後の層を適用した後だけに硬化されたことを意味する。

【0112】

本発明の画像形成部材によれば、ソリッドパッチが、1または2枚のシートでロールアップした。Dmax密度が優れており、背景は、わずかな印刷の範囲で

れいになった。感度も、典型的なアブレーション版より非常に高かった。例えば、 $600\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の少ない量での露光でも、許容可能な画像密度が生じた。これに対し、HSコポリマーのみを含有する版では、典型的にはこの露光の2倍以上を必要とした。

#### 【0113】

表1を再び参照すると、いくつかのバリエーションが調べられた。対照の画像形成部材1と8は、その機能のための基礎となるメカニズムの重要なてがかりを明らかにした。これらの対照は、グレーの（トーニングされた）背景に対して、暗い画像で印刷された。非露光のHSコポリマーは、インキをはじくことができたが、高い濃度のカーボン粒子が表面で妨害した。実施例2-4の画像形成部材の薄いPDMS層は、きれいな表面エネルギーの高い界面を提供した。しかしながら、以前、薄いPDMS層は、インキ受容性支持体上でトーンを変えることが示された。このように、いずれかの層が単独ではあまりインキをはじかないが、これらの組み合わせははじく。顕微鏡観察は、画像形成領域が、露光の間、完全にはアブレーションされていなかったこと、及び印刷で、あまり取り除かれていなかったことを示した。このことは、カーボン-プラス-HSコポリマーは、本当に、物理的又は化学的スイッチとして機能すること、及びインキを有している未被覆の支持体だけの結果ではないことを示唆している。

#### 【0114】

実施例5-7では、HSコポリマーは、撥インキ層でPDMSに代わりに用いられた。これらの版は機能したが、表面HSコポリマー層を厚く作製したときでもPDMSよりも背景トーニングがより高かった。

#### 【0115】

特にその好ましい実施形態に関して本発明を詳細に説明したが、本発明の精神および範囲内で変形や改良も行えるものと考えられる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 1つの支持体と2つの被支持層を有する本発明の1つの実施形態を示す画像形成部材の概略断面図である。

【図2】 1つの支持体と3つの被支持層を有する本発明の他の実施形態を示

す画像形成部材の概略断面図である。

【図1】

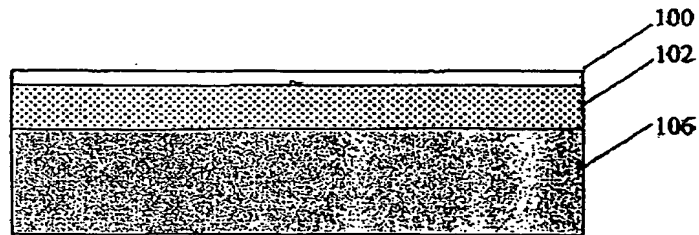


Figure 1

【図2】

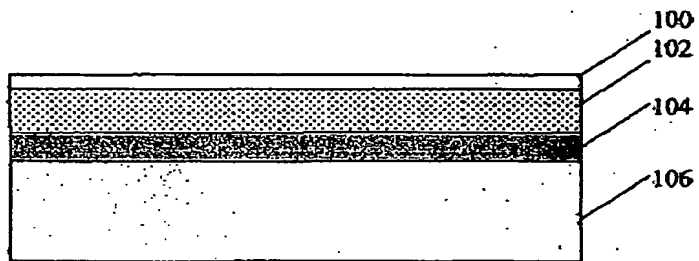


Figure 2



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Initial and Application No PCT/US 01/08775		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B41C1/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B41C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 847 853 A (EASTMAN KODAK CO) 17 June 1998 (1998-06-17) examples 2-4 claims 1,5 page 2, line 1 -page 10, line 55	1-23
Y	EP 0 685 333 A (AGFA GEVAERT NV) 6 December 1995 (1995-12-06) page 2, line 55 -page 3, line 52 page 4, line 29 - line 43 example 1	1-23
A	US 6 022 668 A (BURBERRY MITCHELL S ET AL) 8 February 2000 (2000-02-08) column 3, line 45 -column 8, line 24 example 18	1,20,23
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 September 2001		Date of mailing of the international search report 20/09/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Whelan, N

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		International Application No. PCT/US 01/08775
Category	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 924 364 A (GRABLEY FRITZ-FEO ET AL) 20 July 1999 (1999-07-20) column 2, line 27 - line 48 column 3, line 19 - column 4, line 12 column 4, line 50 - line 63 example 10	1,20,23

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/US 01/08775

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0847853	A	17-06-1998	DE 69703963 D1 DE 69703963 T2 EP 0847853 A1 JP 10148941 A WO 9821037 A1 US 6040115 A	01-03-2001 23-08-2001 17-06-1998 02-06-1998 22-05-1998 21-03-2000
EP 0685333	A	06-12-1995	EP 0573091 A1 EP 0685333 A2 DE 69301863 D1 DE 69301863 T2 JP 6055723 A US 5378580 A	08-12-1993 06-12-1995 25-04-1996 02-10-1996 01-03-1994 03-01-1995
US 6022668	A	08-02-2000	EP 1049581 A1 WO 9936267 A1	08-11-2000 22-07-1999
US 5924364	A	20-07-1999	WO 9831550 A1 EP 0952926 A1 JP 2001508001 T	23-07-1998 03-11-1999 19-06-2001

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 G 18/61		C 0 8 G 81/00	4 J 0 3 1
81/00		G 0 3 F 7/00	5 0 3 4 J 0 3 4
G 0 3 F 7/00	5 0 3	7/075	5 1 1
7/075	5 1 1	7/11	5 0 1
7/11	5 0 1		5 0 3
	5 0 3	7/36	
7/36		B 4 1 M 5/26	S

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, G M, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, B Z, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, I S, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, P T, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 デイビッド・ビー・バイラー  
 アメリカ合衆国・ニューヨーク・14650・  
 ロチェスター・ステート・ストリート・  
 343・イーストマン・コダック・カンパニ  
 ー

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA13 AB03 AC08 AD01  
BH03 CB33 CB51 CC11 DA01  
DA19 DA35 DA40  
2H084 AA13 AA14 AE05 BB02 BB04  
BB13 BB16 CC06  
2H096 AA06 BA01 CA05 EA04  
2H111 HA14 HA18 HA22 HA23 HA35  
2H114 AA05 AA09 AA22 AA24 AA27  
AA28 AA30 BA01 BA06 BA10  
DA03 DA04 DA47 DA48 DA49  
DA52 DA53 DA56 DA58 DA62  
FA10 GA35  
4J031 AA12 AA13 AA14 AA17 AA19  
AA20 AA22 AA25 AA42 AA49  
AA55 AA59 AB01 AB04 AC01  
AC03 AC04 AC07 AC08 AD01  
AD03 AE12 AF10 AF12 AF28  
AF30  
4J034 BA08 CA04 CB03 CB07 CC08  
CC12 CC26 CC53 CC54 CC61  
CC62 CC67 CD11 CD13 CD14  
DA03 DB03 DB04 DB07 DM01  
DM06 GA51 HA01 HA07 HB17  
HC03 HC12 HC22 HC46 HC61  
HC63 HC64 HC67 HC71 QA05  
RA07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**